

**Patent Abstracts of Japan**

cited in the European Search  
Report of EPO 77 0888.8  
Your Ref.: 7-025007-NI(EP)

PUBLICATION NUMBER : 03189623  
PUBLICATION DATE : 19-08-91

APPLICATION DATE : 20-12-89  
APPLICATION NUMBER : 01328142

APPLICANT : SUMITOMO BAKELITE CO LTD;

INVENTOR : SAWAI HIROYUKI;

INT.CL. : G02F 1/1339 C08G 59/20 C09J163/00

TITLE : SEALING MEDIUM COMPOSITION FOR LIQUID CRYSTAL CELL

ABSTRACT : PURPOSE: To exhibit an improving effect by adding a polythiol compd., a curing accelerator and an inorg. filler to 100 pts. wt. liquid epoxy resin in which phosphate is incorporated.

CONSTITUTION: As the compsn. of the sealing medium, 100 pts. wt. liquid epoxy resin incorporated with the phosphate in the epoxy resin skeleton is prep'd. The polythiol compd. is added at 80 to 120 pts. wt., the curing accelerator at 0.1 to 10 pts. wt. and the inorg. filler at 10 to 300 pts. wt. to this resin. The effect the lowering the viscosity of the sealing medium by the heating of a stage for curing the sealing medium is exhibited if sulfuric acid method titanium oxide is used as titanium oxide. The strict control for prebaking prior to pressure curing is not required. In addition, the liquid crystal is completely sealed and various adverse conditions are completely overcome. The good effect is thus obtd.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japlo

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

④ 公開特許公報(A) 平3-189623

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 平成3年(1991)8月19日

G 02 F 1/1339

5 0 0

9018-2H

C 08 G 59/20

NHR

8416-4 J

C 09 J 163/00

J FM

8416-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑥ 発明の名称 液晶セル用シール剤組成物

⑦ 特 願 平1-328142

⑧ 出 願 平1(1989)12月20日

⑨ 発 明 者 沢 井 宏 之 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 住友ベークライト株式会社内

⑩ 出 願 人 住友ベークライト株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 会社

明 細 書

求の範囲第1項記載の液晶セル用シール剤組成物。

1. 発明の名称

液晶セル用シール剤組成物

2. 特許請求の範囲

(1) 液晶セルの製造に用いられるシール剤であって、その組成がエポキシ樹脂骨格中にリン酸エステル基が含まれている液状エポキシ樹脂100重量部に対して、ポリチオール系化合物80〜120重量部、硬化促進剤0.1〜10重量部、無機充填剤10〜300重量部であることを特徴とする液晶セル用シール剤組成物。

(2) 硬化促進剤が2,4,6 トリ(ジメチルアミノメチル)フェノールと分子内にエチレン性2重結合を有し且つ-COOH基を有している化合物との塩である特許請求の範囲第1項記載の液晶セル用シール剤組成物。

(3) 無機充填剤が酸化チタン及びシリカからなり、酸化チタンが硫酸法酸化チタンである特許請

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は液晶表示素子に用いられ結晶セル製造に際して用いられシール剤組成物に関するものである。

(従来の技術)

従来、液晶表示素子に用いられている液晶セルの透明導電基板としては、ガラス上に酸化スズや酸化インジウム等を蒸着やスパッタリングにより形成したものが用いられてきた。しかしガラス基板は割れやすいという欠点を有しているため、薄型化、軽量化、大面積化など近年液晶表示素子に要求される特徴を十分に満たすことは難しかった。

そこで、ガラス基板の代わりに透明性を有する高分子フィルム上に透明導電膜を形成したものを液晶表示素子の基板として採用することが検討されてきている。

このような状況においてシール剤組成物に係る

要求もガラス基板を用いる場合とは様相を異にしており、具体的に以下のことと要求されている。

- (1) プラスチックフィルム基板、透明導電膜、透明導電膜の密着性を向上させるために設けられた下地層等との密着性に優れていること。
- (2) プラスチックフィルム基板の採用のため、製造工程、液晶セルの使用環境の変化などから、酸化物層が過度の可とう性を有すること。
- (3) 量産化及び作業性の観点から適当な長さのボットライフを有し、また低温速硬化可能であること。
- (4) スクリーン印刷性に優れていること。
- (5) 耐液晶性に優れていること。
- (6) 水蒸気、酸素等が液晶中に侵入することを防止できること。
- (7) 液晶の作動に関して電流値増大の原因になるイオン性不純物を含まない硬化物層であること。
- (8) シール剤硬化物層に、にじみ出しや気泡残りがなくこと。

これらの要求に対して従来用いられてきたエポキ

〜120重量部、硬化促進剤0.1〜10重量部、無機充填剤10〜300重量部であることを特徴とする液晶セル用シール剤組成物に関するものである。通常の液晶セルにおいて、シール面は、用いる基板あるいは透明導電膜の密着性を向上するために設けられた層、及び透明導電膜（以下ITO膜と略記する）であるが、ITO膜面が親水性表面のため、リン酸エステル基のないエポキシ系では密着性という点で若干問題があった。リン酸エステル基はITO膜との密着性に寄与するため、リン酸エステルを含有する液状エポキシ樹脂を使用することにより、シール層の密着安定性が著しく向上する。

また本発明においてポリチオール化合物としてはエポキシ樹脂との相溶性の良好な2個以上の-OH基を含有する化合物はすべて使用可能である。具体的には以下のごとき化合物が単独もしくは併用して用いられる。即ち2,2'-ジメチルメルカプトジエチルエーテル、ペンタエリスリドールβ-チオグリコレート、グリセリンβ-チオグルコ

シ〜ポリアミン、エポキシ〜ポリアミド系のシール剤では満足な結果は得られていなかった。

（発明が解決しようとする課題）

本願発明者は、これらの諸要求を満足するため、鋭意研究を行い、ポリチオール〜エポキシ系の組成物の優れていることを見いだした。しかしながら、シール剤硬化工程の加熱によるシール剤の粘度低下の結果起こるにじみ出しや気泡残りのない良好な硬化物層を得るため、加圧硬化に先立って行われるブリークを厳密に管理する必要があるという点で若干難点があるため、鋭意この点についての改良検討を行い、酸化チタンとして硫酸性酸化チタンを使用すると優れた改良効果があることを見いだし、本発明を完成するに至ったものである。

（課題を解決するための手段）

本発明は、液晶セルの製造に用いられるシール剤であって、その組成がエポキシ樹脂骨格中にリン酸エステル基が含まれている液状エポキシ樹脂100重量部に対して、ポリチオール系化合物80

〜120重量部、硬化促進剤0.1〜10重量部、無機充填剤10〜300重量部であることを特徴とする液晶セル用シール剤組成物に関するものである。通常の液晶セルにおいて、シール面は、用いる基板あるいは透明導電膜の密着性を向上するために設けられた層、及び透明導電膜（以下ITO膜と略記する）であるが、ITO膜面が親水性表面のため、リン酸エステル基のないエポキシ系では密着性という点で若干問題があった。リン酸エステル基はITO膜との密着性に寄与するため、リン酸エステルを含有する液状エポキシ樹脂を使用することにより、シール層の密着安定性が著しく向上する。

次に本発明で用いられる硬化促進剤は酸無水物系エポキシ樹脂の硬化に際して用いられる促進剤はすべて使用できるが、2,4,6-トリ（ジメチルアミノメチル）フェノールと分子内にエチレン性2重結合を有し且つ-COOH基を有している化合物との塩が好ましい。シール剤のボットライフと速硬化性は相反する特性であるが、2,4,6-トリ（ジメチルアミノメチル）フェノールと分子内にエチレン性2重結合を有し且つ-COOH基を有している化合物との塩を使用することにより、適当な長さのボットライフを保持しつつ、低温速硬

化性も実現できる。リン酸エステルを含有する液状エポキシ樹脂100重量部に対する硬化促進剤の添加量は0.1~10重量部（好ましくは0.3~5重量部）であり、0.1重量部未満では速硬化性が著しく低下し、10重量部以上では適当なポットライフが得られない。

また印刷性、印刷時のにじみ防止とゆう観点から無機充填剤の配合は不可欠であり、特に酸化チタン及びシリカが好ましい。酸化チタンとして、硫酸法酸化チタンを用いると加圧硬化に先立って行われるブリベーク工程を厳密に管理することなく、容易にシャープな直線性を有するにじみ出しや気泡残りのない良好な硬化物層を得ることが出来る。リン酸エステルを含有する液状エポキシ樹脂100重量部に対する無機充填剤の添加量は10~300重量部（好ましくは50~200重量部）であり、10重量部未満ではスクリーン印刷性が著しく低下し、300重量部以上では接着性が著しく低下する。

#### (実施例1)

##### 主剤(I)配合組成

- ・ リン酸エステル基含有エポキシ樹脂  
100重量部
- ・ ポリエチレングリコールジエポキシ樹脂  
(共栄社油化工製400E) 25重量部
- ・ 疎水性シリカ  
6重量部  
(日本アエロジル製R-972)
- ・ 硫酸法酸化チタン  
90重量部  
(石原産業製R820)

##### 硬化剤(II)配合組成

- ・ 2,2'-ジメチルメルカプトジエチル  
エーテル 100重量部
- ・ 2,4,6-トリ(ジメチルアミノ)メチル)フェ  
ノール 0.4重量部
- ・ アクリルモノマー  
(東亜合成化学製M5400) 2.2重量部
- ・ 疎水性アエロジル 4重量部
- ・ 硫酸法酸化チタン 90重量部

#### (実施例)

熔融押し出し法により製膜したポリエーテルスルホン（以下PESと略記する）フィルムにアンダーコート処理を施し、高周波マグネトロンスパッタリング装置を用いて約300オングストロームの厚さにITO膜を形成し、透明導電基板を作成した。該透明導電膜を6N-HClでエッチングし、ITO膜のパターニングを行った。次に、イミド系樹脂により配向膜を形成し、ラビング法により配向処理を行った。

一方、以下の配合にしたがい、シール剤の主剤及び硬化剤を3本インクロールを用い混練して得た。

#### (実施例2)

実施例1において、硬化剤(I)配合組成中のポリエーテル化合物を2,2'-ジメチルメルカプトジエチルエーテルからトリシヒドロキシエチルイソシアレートβ-マーキャプトプロピオネートに変更した硬化剤(II)を作成した。

#### (比較例1)

実施例1において、硫酸法酸化チタンを塩素法酸化チタンに変更した主剤(II)及び硬化剤(III)を作成した。

上記、主剤(I)~(II)及び硬化剤(I)~(III)を100:90の割合で配合しスクリーン印刷により、印刷幅0.5mm、印刷厚み20μmになるように、上部フィルム基板に塗布した。これを、90℃、10~20分ブリベークし、10μm径のギャップ剤（ポリマービーズ）を散布した下部基板と重ね合わせ0.5g/cm<sup>2</sup>で押圧して150℃、3時間加圧硬化して得たセルのシール仕上がりについて表1に示す。

表 1

主 剤	硬 化 剤	ブリーク時間(分/90℃)				
		10	13	15	17	20
(1)	(1)	○	○	○	○	○
(1)	(2)	○	○	○	○	○
(2)	(3)	× <sub>1</sub>	○	○	○	× <sub>2</sub>

○…シール仕上がり良好

×<sub>1</sub>…にじみ出し発生×<sub>2</sub>…ギャップ不良

表1において、シール仕上がり良好(表中“○”)なセルのキャビリティ内に、真空注入法により液晶を注入し、注入口をUV硬化樹脂で封止した。得られた液晶セルは強固に完全にシールされており、可とう性を有する上に耐湿熱信頼性に優れた

表示体として有用な液晶セルであった。

(発明の効果)

得られたシール剤組成物は、加圧硬化に先立って行われるブリーク工程を厳密に管理することなく、前記諸用件を完全にクリアする優れた硬化シール層を形成することができ好ましい。

特許出願人 住友ベークライト株式会社